

⑯ 公開特許公報 (A)

昭56-89832

⑯ Int. Cl.³
B 01 J 13/00

識別記号

庁内整理番号
7203-4G

⑯ 公開 昭和56年(1981)7月21日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑯ 水中油型エマルジョンの製造法

⑯ 特 願 昭54-167823

⑯ 出 願 昭54(1979)12月24日

⑯ 発明者 村松宣江

横浜市神奈川区高島台27番地1
ポーラ化成工業株式会社横浜研究所内

⑯ 発明者 鶴谷広道

横浜市神奈川区高島台27番地1
ポーラ化成工業株式会社横浜研究所内

⑯ 発明者 岡部慎也

静岡市弥生町648番地ポーラ化成工業株式会社静岡研究所内

⑯ 出願人 ポーラ化成工業株式会社
静岡市弥生町648番地

明 紹 告

1. 発明の名称

水中油型エマルジョンの製造法

2. 特許請求の範囲

1. 水または水と水溶性溶媒からなる水相成分に非イオン界面活性剤を溶解させた界面活性剤連続相あるいは油相成分に非イオン界面活性剤を溶解させた油相連続相に対し、前者には油相成分、後者には水または水と水溶性溶媒からなる水相成分を添加せしめて液晶相を生成させ、次いで該液晶相に水と水溶性溶媒の少なくとも一方の水相成分を加えてゲルエマルジョンを得た後、該エマルジョンに水を添加することにより得られる安定な水中油型エマルジョンの製造法に関するものである。

相成分、後者には水または水と水溶性溶媒からなる水相成分を添加せしめて液晶相を生成させ、次いで該液晶相に水と水溶性溶媒の少なくとも一方の水相成分を加えてゲルエマルジョンを得た後、該エマルジョンに水を添加することにより得られる安定な水中油型エマルジョンの製造法に関するものである。

エマルジョンを安定化するためには分散液の合一を起させないことが必要であるが、これを行なうにはエマルジョン粒子に荷電を付与し反極力を与えて粒子の凝聚、合一を避けさせる方法と、粒子をコロイド分散系になるように極く微細にしブラン運動を生ぜしめ合一を妨げる方法とかある。前者の方法においてはイオン性界面活性剤の使用が行なわれているが、使用原料、薬効成分などの安定化を図るために系のpHに制限がある場合には用いることができないことがある。このような場合には非イオン性界面活性剤のみを使用し、分散粒子を微細にしかも均一にして安定化する方法が得策である。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な水中油型エマルジョンの製造法、更に詳しくは、水または水と水溶性溶媒からなる水相成分に非イオン界面活性剤を溶解させた界面活性剤連続相あるいは油相成分に非イオン界面活性剤を溶解させた油相連続相に対し、前者には油

非イオン界面活性剤を使用した水中油型エマルジョンの製造法として最もよく知られている方法にエージェントインオイル (agent in oil) 法がある。すなわち、非イオン界面活性剤を油相に溶解させ、次にこの油相に水相を添加し、転相によつて水中油型エマルジョンを得る方法である。一般に安定なエマルジョンを得るためににはエマルジョン粒子を微細にする必要があると云われているが、前記の方法において油相に水相を短時間で投入したときに得られるエマルジョンは粒子が大きく不均一なことから不安定なものであり、従つてこの場合微細なエマルジョンを得るため更にホモミキサー等の使用により強い剪断力をかけて細分化しなければならない。

しかしながら、実際の水中油型エマルジョンの製造においてはこのようを点を留意した方法がとられている。その方法としては、まず油相に対し水相を徐々に加えて行き、水相中に油相を完全に可溶化させた後、やゝ多量の水を一気に加え系を反転させ、この時に生じる系の増粘性を利用して通常

- 3 -

本発明に係る水中油型エマルジョンの製造法は大きく分けて液晶相を生成させる第一工程と、この液晶に水相成分を添加する第二工程とからなる。第一工程である液晶相を生成させる工程は、水または水と水溶性溶媒からなる水相成分に非イオン界面活性剤を溶解させた界面活性剤連続相に油相成分を添加せしめる方法、あるいは油相成分に非イオン界面活性剤を溶解させた油相連続相に水または水と水溶性溶媒からなる水相成分を添加せしめる方法の二つの方法がある。本発明においては液晶相を生成させることができて安定なエマルジョンを得るために必要な条件であり、これを充足するには本工程における如く少なくとも水相成分あるいは油相成分に界面活性剤を溶解させておくことが得策である。これにより次の第二工程の水連続相へと変化しても油は非常に細かい粒子として存在することが可能である。この第一工程における水相成分としては水单独で充分に液晶を生成せしめることができると、プロピレンクリコール、エチレンクリコール、クリセリン等の水溶性溶媒

の弱い極極力の使用によつて均一で微細なエマルジョンを得る方法である。たゞ、この方法にも難点がある。この方法における可溶化-反転-増粘と云う一連の過程を必ず起させるためには、可溶化時での水相の添加量、搅拌時間の設定、反転を行なわせる水量の設定などについて極めて細心の注意を要し、使用する原料特に界面活性剤のロットブレなどの品質変動や作業者の技術欠陥によって再現性の乏しいものとなりかちであり、従つて工業スケールでの円滑な製造は至難であり、常に求める良好なエマルジョンを得ることはかなえられない。

本発明者等は、粒子が均一で微細で細かく、衝撃条件下でも安定な水中油型エマルジョンが得られると共に従来にくく再現性の良い簡易な製造法を得るべく、全く発想の異なる視点に立ち統合開発した結果、界面化学で云うところの「液晶」の技術を応用することにより、前記の条件を完全に充足し得る新規な水中油型エマルジョンの製造法を完成するに至つたのである。

- 4 -

の一種または2種以上と併用することにより、液晶の生成し得る範囲を拡大する効果がある。(液晶は一定のHLBの範囲で生成するが、水溶性溶媒はこのHLBの範囲を拡大することができるのである。)

第二工程は、上記第一工程で得られる液晶相に水相成分を添加する工程である。この工程には、さらに上記液晶相に水と水溶性溶媒の少なくとも一方の水相成分を加えてゲルエマルジョンを得る工程と、該ゲルエマルジョンに水を添加して最終的な水中油型エマルジョンを得る工程とがある。たゞ水相成分に水を持続して用いる場合には、ゲルエマルジョンの工程と水中油型エマルジョンの工程とは特に区別する必要はなく、水の添加中にゲルエマルジョンを経て水中油型エマルジョンに移行される。ゲルエマルジョンを得る際、水相成分に水溶性溶媒を单独で用いた場合は、水单独あるいは水と水溶性溶媒を併用した場合よりもエマルジョン粒子の強度は比較的に劣る。この第二工程における水相成分の添加方法としては徐々に添加

- 5 -

- 6 -

することが好ましく、これによらない場合には、特に長時間と強力な機械力などの援助を要求され、必ずしも効率的なものとは云えなくなるばかりではなく得られるエマルジョン粒子が大きくなりやすい。かくして第一工程、第二工程を経て得られる水中油型エマルジョンは粒子が均一で、極めて細かく、荷重条件下においてもかなり安定なものである。

次に本発明水中油型エマルジョンの生成過程を、第一工程が油相成分に非イオン界面活性剤を溶解させた油相連続相に水相成分のうち水单独を添加せしめる場合を用いて詳述する。

はじめに油相成分に非イオン界面活性剤を溶解させた油相連続相を得るには、油相成分に非イオン界面活性剤をそのまま、あるいは油相を攪拌しながらその他適宜の方法により添加し溶解させて得る。油相成分に分散するような非イオン界面活性剤の場合は、これに水の如き水相成分がわずかに添加されると分離していた活性剤は油相に溶解する。得られた油相連続相に水相成分が次いで添

- 7 -

程に係る液晶相の生成過程である。次いで、第二工程として該液晶相に水あるいは水溶性溶媒またはこれら両者を加えると、油が液晶から分離し自発した非常に高粘度のゲルを生ずる。このゲルエマルジョンにさらに水を添加すると連続的に粘度が低下し水中油型エマルジョンが得られる。この水中油型エマルジョンに関連して、HLB値とエマルジョン粒子径の関係を求めたところ、均質で細かいエマルジョンを与える領域は油相への水の最大可溶化量を示すHLB値より高いHLB値に存在する液晶相、ゲル相が位置する範囲にあることが判明した。従来、油相への水の可溶化量が最大となるHLBでエマルジョンが最小になると報告した例が一部にみられるが、本発明においては最大可溶化量を示すHLBより更に高HLBのわずかに親水側に越えた点で最も細かいエマルジョンを生成することが知見されたのである。

上記の場合の他、本発明における製造法の各種工程、構成成分について検討したが、ほとんどの作用機序により水中油型エマルジョンが得られた。

- 9 -

加好ましくは徐々に添加される。油相中に可溶化される水の量はHLBがつり合つた点で急激に上昇し、これを油相への水の最大可溶化量と云うが、この最大可溶化量化量を与えるHLB値より親水側で水が油中にミセル溶解した一相領域を越える状態において水を添加すると、油相から液晶が分離し水が一定組成入つた範囲で相全体に液晶が広がる。従つて、この領域は三成分のHLBが頂度つり合つた領域である。この液晶相は外観的には自然下で透明感を有するが、偏光下において光学的異方性を示すため、美しい光つた外観を呈するものである。またこれら液晶の生成は界面活性剤が層状構造を有することに由来すると考えられる。油相連続相に水を添加する場合、本発明においては前記の如く徐々に添加することが得策である。急激な直接投入などの不用意な方法をとることは、液晶そのものは得られるものの、得られるまで長時間を要し、しかも均一なものは得られにくい。以上が、本発明水中油型エマルジョン製造法の第一工

- 8 -

次に本発明に係る水中油型エマルジョンが如何に微細なものであるかを実証するため、本発明水中油型エマルジョンの生成過程である液晶相、ゲル相の領域とHLBの相関々係を第1図に、この第1図を前提としたエマルジョン粒子径とHLBの相関々係を第2図に示す。測定方法は非イオン界面活性剤としてソルビタンモノステアレート(親油性)とポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノステアレート(親水性)を用い、油相成分として流動パラフィンを用いて、水の流動パラフィンに対する溶解状態を水量と前記活性剤とでHLBを調整しながら行なつた。第1図において、水の流動パラフィンへの最大可溶化量はHLBが約1.05であり、これよりHLB値の高い1.10以上から液晶が生成し始め、水量の増加と共にHLB 1.13付近からゲル相に移行していることが判る。第2図はこの第1図に対応したエマルジョンの平均粒子径を表わしたもので、HLBが1.12から1.25までの液晶が存在している範囲で平均粒子径が極小値を示し、最大可溶化量を与えるHLB値において得ら

- 10 -

れる平均粒子径 5.0 μ よりはるかに粒子が細いことが理解される。

また本発明水中油型エマルジョンの製造法と従来の乳化方法とを用いて作製されたエマルジョンをオリソルバス光学社製光学顕微鏡で測定した顕微鏡写真(倍率: 約 700 倍)を第3図、第4図、第5図にそれぞれに示す。従来の乳化法としては非イオン界面活性剤(ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート)を油相(流動パラフィン)に溶解しておきこれに水を一定の速さで添加する通常のエージェントインオイル法、およびこれと同様の操作条件を使用し 10,000 RPM の高速回転で乳化する方法で行なつた。第3図から第5図の各写真を比較すると、粒子の大きさや均質性において本発明の方法すなわち液晶乳化法が数段ぐれたものであることは明白である。

本発明水中油型エマルジョンの製造法は、第一工程の液晶相を生成させる場合、前述した如く油相に対する水の最大可溶化量を示す HLB より高い HLB の範囲になるように水相成分、非イオン界面

活性剤、油相成分の各成分を調整すべきである。このよう構成々分の比率は水相成分 3 ~ 8.0、非イオン界面活性剤 1 ~ 8.0、油相成分 0.1 ~ 9.0 で好ましくは各々 5.0 ~ 4.0.0、1.0 ~ 4.0.5.0 ~ 9.0 である。この範囲は液晶相を得るためにそしてこれに続くケル化へ進むための至適量であり、これによらない複合液晶を生成しかたいものである。また、第一工程における 2 つの方法により各成分の構成比率に差異はないものである。水相成分に水と水溶性溶媒を併用する場合はそれぞれ 1 : 0 ~ 1 : 2.0 が好適で、これにより液晶生成の HLB 範囲を拡大することができる。第一工程において適宜の方法により得られた液晶相に次いで第二工程である水相成分が添加される。水相成分としてはまず水と水溶性溶媒の少なくとも一方が用いられるものであり、液晶相 1 に対し 0.05 以上添加されるが、得られるケルエマルジョンの品質特性(特にエマルジョン粒子の強度)を考慮した場合、水単独によるか、水と水溶性溶媒との併用が望ましく、水溶性溶媒単独の使用は避けるべき

- 12 -

である。水相成分を添加する際に留意すべきことは、既に前述した如く徐々に液晶相に添加することが得策である。徐々に水相成分を添加することにより、第一段階として液晶相を形成していた細い粒子がそのままの状態でケル化へ移向し非常に高粘度のゲルを生じ、更に継続して添加される水により第二段階として粘度が低下し、その結果、安定な水中油型エマルジョンが得られることになる。この第二工程において水を継続的に使用する場合には、水の添加過多で状態的にケルエマルジョンが得られ水中油型エマルジョンに移行するものである。液晶相に対し水溶性溶媒単独か水との併用を行なつてケルエマルジョンを得る場合は、液晶相 1 に対し 0.05 ~ 1.0 の範囲が選択される。

本発明に通用される水溶性溶媒としては第一工程、第二工程とも共通したものでも別なものでもよく、例えばフロビレンクリコール、1,3-ブタジオール、1,4-ブタジオール、ホリエチレンクリコール、クリセリン、ジクリセリン、ソルビトール、マルチトール等の通常のもので、これ

らを一種または二種以上選択して用いるものである。

非イオン界面活性剤としては親水性のものあるいは親油性との組合せにより用いることか好ましく、具体的にはソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、クリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステルの酸化エチレン誘導体、プロピレンクリコール脂肪酸エステルの酸化エチレン誘導体、フロビレンクリコール脂肪酸エステル、ホリエチレンクリコール脂肪酸エステル、ホリエチレンアルキルエーテル、ホリオキシプロピレンアルキルエーテル、ホリオキシエチレンアルキルエーテル、ホリオキシエチレンヒマシ油誘導体、ホリオキシエチレン硬化ヒマシ油誘導体、ホリオキシエチレンフイトスタノール、フイトステロール誘導体等が挙げられ、これらを一種または二種以上用いるものであり、本発明における使用量は従来の乳化法とくらべ半量以下で

- 13 -

- 14 -

よい。（従つて、界面活性剤の使用による皮膚刺激、皮膚障害等の低減を図ることができ、安全性に優れたものを得ることが可能である。）非イオン界面活性剤の選択にあたつて極性油に溶解される場合には極性の強いものか、非極性油に対しては親水基や親油基が局在下している構造を有するものが好ましい。

また油相成分に用いる油剤としては通常のものでよく、スクワラン、流動パラフィン、ワセリン、オリーブ油、グリセロールトリス-2-エチルヘキサノエート、ミンクオイル、イソプロピルミリステート、ミリスチン酸ミリスチル、オレイン酸オクチルドデカノール、ホホバ油、ミツロウ、ラノリン、メチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等が挙げられる。

本発明においては液晶を生成することが安定なエマルジョンを得る必要条件であり、そのためには油剤と非イオン界面活性剤の組合せを留意すべきである。特に油剤と非イオン界面活性剤との相溶性か極度の強弱がある場合は避けるべきである。

- 15 -

件試定、強力な機械的攪拌力などを要することのない簡易な方法であり、使用する原料のロットブレーキ作業者の技術欠陥に基づく再現性の問題は全くなく、工業スケールでの円滑な製造をなし得るものである。

本発明に係る水中油型エマルジョンはその有する利点のため、化粧料、食品、医薬品、塗料その他各種の用途に用いることができる。

次に本発明水中油型エマルジョンの製造法の実施例を示す

含有割合は重量%である。

実施例

精製水7%のみよりなる水相成分にソルビタンモノステアレート1.6%、ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノステアレート3.4%を60°Cにて加温溶解させて界面活性剤連続相を得る。別にスクワラン3.0%、グリセロールトリス-2-エチルヘキサノエート1.0%に適量の防腐剤を添加した油相成分を60°Cに加温し、これを前記の界面活性剤連続相に徐々に添加して液晶相を生成させ

- 17 -

最も適当な組合せの代表例を挙げると、流動パラフィンP.O.E.ソルビタン脂肪酸エステル系、P.O.E.アルキルエーテル系、P.O.E.脂肪酸エステル系、P.O.P.O.E.アルキルエーテル系などの非イオン界面活性剤、イソプロピルミリステートに対してはP.O.E.ソルビタン脂肪酸エステル系、P.O.E.アルキルエーテル系、P.O.E.脂肪酸エステル系、硬化ヒマシ油、P.O.E.付加体、クリセリルトリス-2-エチルヘキサノエートにはP.O.E.ソルビタン脂肪酸エステル系、P.O.E.アルキルエーテル系、硬化ヒマシ油P.O.E.付加体などである。（P.O.E.の各々の付加モル数は0～60程度である。）

上記の如くして得られる水中油型エマルジョンは乳化粒子が0.5μ以下の細かい極めて均一なものであり、エマルジョンの安定性は通常の方法により得られたエマルジョンと比較してはるかに安定で特に高温側における安定性は従来になく優れたものである。

また、本発明の水中油型エマルジョンの製造法は各原料の使用量及び攪拌時間の細心で厳しい系

- 16 -

る。さらにこの液晶相へ60°Cの精製水20%とプロピレングリコール5%を徐々に添加すると、高粘度のゲルエマルジョンが得られ、その後精製水を30%添加させて連続的に粘度が低下した水中油型エマルジョンを得る。

実施例 2

精製水2%とプロピレングリコール2%、ポリエチレングリコール4002%からなる水相成分にポリオキシエチレン(20)フィトスタノール4%を60°Cにて加温溶解させて界面活性剤連続相を得る。別にスクワラン7.0%、オリーブ油5%、密ロウ5%、コレステロール1%に適量の防腐剤、抗酸化剤を添加した油相成分を60°Cに加温溶解し、これを前記の界面活性剤連続相に徐々に添加して液晶相を生成させる。さらにこの液晶相へ60°Cの精製水9%を徐々に添加して行くと、ゲルエマルジョンを経由して水中油型エマルジョンを得る。

実施例 3

精製水6%とプロピレングリコール2%を水相成分としこれにP.O.E.(60)水添ヒマシ油3%と

- 18 -

グリセリンステアリン酸エステル4%を75°Cにて加温溶解させて界面活性剤連続相を得る。別にスクワラン30%、バチルアルコール4%に適量の防腐剤を添加した油相成分を70°Cにて加温溶解し、これを前記の界面活性剤連続相に徐々に添加して液晶相を生成させる。さらにこの液晶相へ60°Cの精製水10%とプロピレンクリコール3%の水相成分を添加してゲルエマルジョンを得、次いで精製水38%を添加して水中油型エマルジョンを得る。

実施例 4

メチルポリシロキサン4%を油相成分としこれにP.O.E.(25)フィトスタノール1%を60°Cにて加温溶解させて油相連続相を得る。この油相連続相に精製水2%とプロピレンクリコール5%とからなる水相成分を60°Cにて加温したものを徐々に添加して液晶相を生成させる。さらにこの液晶相へ60°Cの精製水83%を徐々に添加して行くと、ゲルエマルジョンを経由して水中油型エマルジョンを得る。

- 19 -

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明水中油型エマルジョンの生成過程である液晶相、ゲル相の領域とHLBの相関を示したもので、縦軸は水量、横軸はHLB値、L.C.は液晶相、Gelはゲル相である。

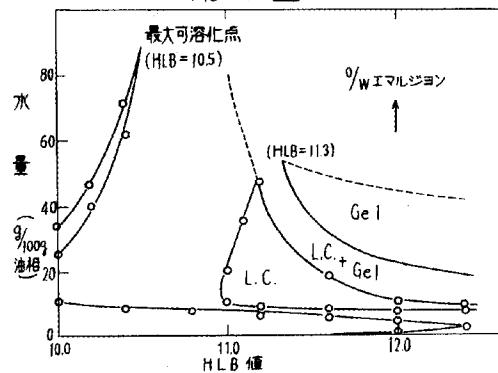
第2図は第1図を前提としたエマルジョン粒子径とHLBの相関を示したもので、縦軸はエマルジョン粒子径、横軸はHLB値である。

第3図は本発明水中油型エマルジョンの製造法により得られたエマルジョンの光学顕微鏡写真(倍率:700倍)であり、第4図および第5図は従来の乳化方法により得られたエマルジョンのそれぞれ顕微鏡写真(倍率:700倍)である。

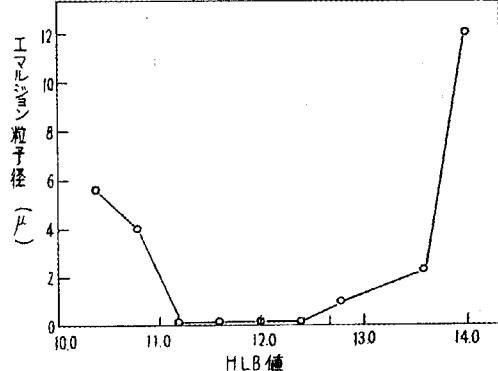
特許出願人 ポーラ化成工業株式会社

- 20 -

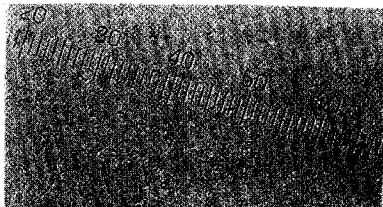
第1図



第2図



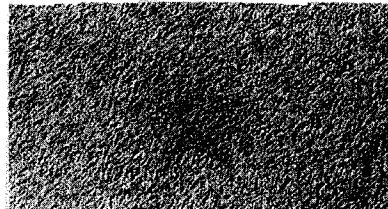
第3図



第4図



第5図



昭和 61 年 12 月 24 日

特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

昭和 54 年特許願第 167823 号 (特開 昭 56-89832 号, 昭和 56 年 7 月 21 日 発行 公開特許公報 56-899 号掲載) については特許法第 17 条の 2 の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。 2 (1)

| Int. C 1. | 識別記号 | 庁内整理番号 |
|------------|------|---------|
| B01J 13/00 | | 8317-4G |

特許庁長官 黒田明雄

1. 事件の表示

昭和 54 年特許願第 167823 号

2. 発明の名称

水中油型エマルジョンの製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 静岡県静岡市弥生町 648 番地

名称 ポーラ化成工業株式会社

4. 代理人

住所 東京都千代田区麹町 3 丁目 2 番地

相互第一ビル

電話 (265) 9649

氏名 弁理士 (7270) 南孝夫

(同日付代理人受任届提出)



5. 補正命令の日付 自発

(出願審査請求書と同時提出)

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄



7. 補正の内容

- (1) 明細書 6 頁 2 ~ 5 行の「(液晶は……できるのである。)」の記載を削除する。
- (2) 同、8 頁 4 行の「最大可溶化量化量」の記載を「最大可溶可量」と訂正する。
- (3) 同、12 頁 11 行の「1:20」の記載の後に「より好ましくは 1:0 ~ 1:5」を加入する。
- (4) 同、12 頁 12 行の「H.L.B」の記載を削除する。
- (5) 同、16 頁 1 ~ 2 行の「流動パラフィン」の記載を「流動パラフィンに対しては」と訂正する。
- (6) 同、16 頁 7 ~ 8 行の「硬化ヒマシ油、P.O.E. 付加体、」の記載を「硬化ヒマシ油 P.O.E. 付加体、」と訂正する。
- (7) 同、18 頁 4 行の「30%」の記載を「23%」と訂正する。

以上